

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-204130

(43)Date of publication of application : 30.07.1999

(51)Int.CI.

H01M 10/02

H01M 2/12

H01M 10/04

H01M 10/40

(21)Application number : 10-020428

(71)Applicant : FURUKAWA BATTERY CO LTD:THE

(22)Date of filing : 16.01.1998

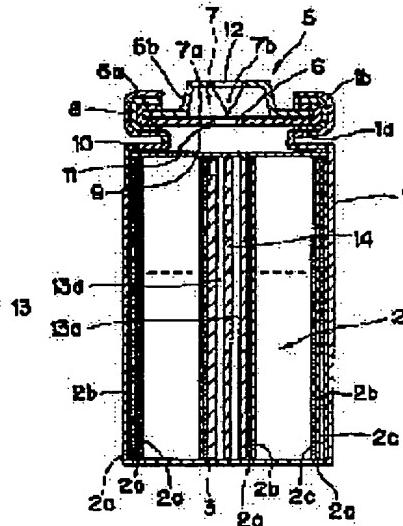
(72)Inventor : MANGAHARA TOORU
KOURAKATA TOMOKI

(54) CYLINDRICAL SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the battery rupture of a cylindrical secondary battery.

SOLUTION: This battery consists of a battery can 1, a wound plate group stored in the battery can 1, and a cylindrical center pin 4 arranged in a hollow hole 3 in the center of the wound plate group 2. The cylindrical center pin 4 is constituted of a cylindrical surrounding wall 4a and a partition wall 14, by which the inside of the cylindrical surrounding wall 4a is divided to form at least two cylindrical spaces 13a and 13a.



(51) Int.Cl.⁶
 H 01 M 10/02
 2/12 105
 10/04
 10/40

F I
 H 01 M 10/02
 2/12 105
 10/04 W
 10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全11頁)

(21)出願番号 特願平10-20428

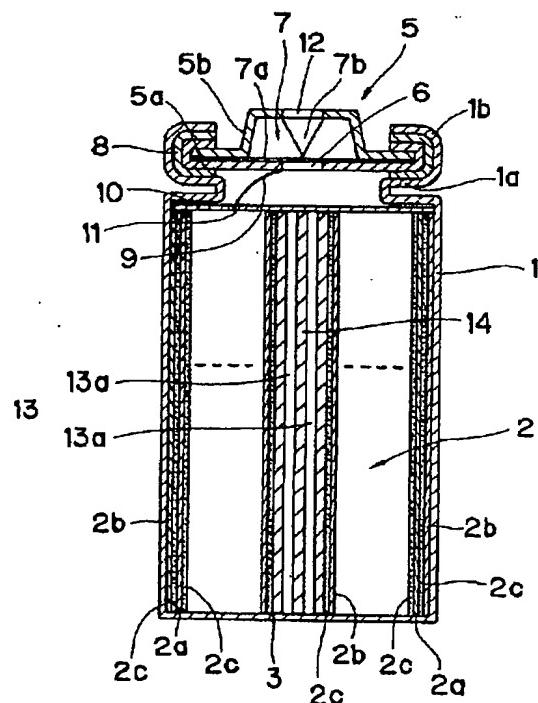
(22)出願日 平成10年(1998)1月16日

(71)出願人 000005382
 古河電池株式会社
 神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川2丁目4番
 1号
 (72)発明者 萬ヶ原 徹
 福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6
 古河電池株式会社いわき事業所内
 (72)発明者 小浦方 智樹
 福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6
 古河電池株式会社いわき事業所内
 (74)代理人 弁理士 北村 和男

(54)【発明の名称】円筒形2次電池

(57)【要約】

【課題】円筒形2次電池の電池破裂を防止する。
 【解決手段】電池缶1と、該電池缶1内に収納された捲回極板群2と、該捲回極板群2の中心の中空孔3内に配置された筒状センターピン4とから成り、該筒状センターピン4を、円筒状周壁4aと、該円筒状周壁4aの内部を少なくとも2つの筒状空間13a, 13aに区割形成する隔壁14とで構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有底円筒形の電池缶と、該電池缶内に収納された正極板と負極板とをセパレータを介して積層し渦巻き状に捲回されて成る捲回極板群と、電解液と、該捲回極板群の中心の中空孔内に配置された筒状センターピンと、該筒状センターピンの上方に配置された安全弁機構と、該電池缶に気密に施された電池蓋とから成る円筒形2次電池において、該筒状センターピンを円筒状周壁と、該円筒状周壁の内部の筒状空間を少なくとも2つの筒状空間に区割形成する隔壁とから成るものに構成したことを特徴とする円筒形2次電池。

【請求項2】 該筒状センターピンは導電性材料から成り、且つ端面S字状又はまんじ状であることを特徴とする請求項1記載の円筒形2次電池。

【請求項3】 該筒状センターピンは、導電性材料から成り、且つ該円筒周壁内に多角形の筒状隔壁を設けて成ることを特徴とする請求項1記載の円筒形2次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、円筒形2次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 円筒形2次電池として、電池缶内に正極板と負極板とをセパレータを介して積層し、渦巻き状に捲回して成る捲回極板群と、非水電解液と、該捲回極板群の中心の中空孔内に配置された圧縮強度を有する材料で作られたスリットを有し或いは有しないパイプから成る筒状センターピンと、該筒状センターピンの上方に配置された安全弁機構と該電池缶に気密に施された電池蓋とから成るものは公知である。（例えば、特開平6-187958号、特開平6-187959号参照。）。上記従来の2次電池は、その筒状のセンターピンは、圧縮強度を有する材料で作られたパイプであるため、該捲回極板群の中心の中空孔の変形を防止し、而も、過充電や短絡等に起因して該電池缶内に発生するガスを該パイプの底部を介して該パイプ内に導入し、該パイプの側面にスリットを設けたものでは、更に、該スリットを介してパイプ内に直接導入し、該パイプを通してその上方の安全弁機構側に移動させることができるので、電池内圧が局所的に上昇することに伴う破裂を防止することができるようとしたものである。しかし乍ら、このような筒状センターピンを具備した円筒形2次電池でも、大きな外圧で電池が変形し、或いは押し潰されたとき、該筒状センターピンも潰され、その内部の空間は閉塞される場合がある。この場合、電池が変形したり、押し潰されたりすることに伴い、電池缶内の捲回極板群が変形し、セパレータが破れて捲回正極板と捲回負極板が短絡した際、正極板の活物質であるリチウム複合酸化物の抵抗値が比較的高いため、その短絡電流が該正極板を通過するとき、正極板の温度は上昇し易くなり、この昇温によって

10

生じた熱で電池内部の有機溶媒が分解反応を起こす。これに伴い、発生したガスの圧力や或いはこのような短絡が充電状態の電池で生じた際、充電状態にあるリチウム複合酸化物は、リチウムがイオンとして抜け不安定な状態にあるため、温度上昇によって分解されて発生した活性な酸素ガスの圧力で電池が破裂するという危険があつた。この危険を防止するため、特開平8-250155号公報では、筒状センターピンとして、導電性の材料から成り、円周方向の両端に切り欠きを有し、且つ偏心したもの用い、これにより外部から電池が押し潰された際、該筒状センターピンの切り欠きが捲回極板群に突き刺さり、正極と負極の短絡電流により発生する発熱を抑制して電池の破裂を積極的に防止するようにしたものが提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 該筒状センターピンを圧縮強度を有する材料で作製しても、耐圧力に限度があり、上記したように、電池に大きな外圧が加わった場合、この外圧に耐えられず、電池が変形し或いは押し潰

20 され、上記従来の筒状センターピンも押し潰されることは避けられない。従って、該筒状センターピンが押し潰された際には、上記のように、電池缶内の捲回極板群の正、負極間の短絡を生じ、これにより発熱がおこり、有機溶媒が分解しガスが発生し、電池内にガスが溜まりガス圧は急激に上昇し、遂には電池の破裂をもたらす危険性を生ずることが回避できない。従って、電池が押し潰されても、筒状センターピンを介してガスの排出ができるようにし、電池の安全性を確保することが好ましい。かゝる危険性を防止するために提案された上記の特

30 開平8-250155号の発明では、筒状センターピンは偏心しているため、使用中に捲回極板群が少許膨脹した場合に、その切り欠き端が不用意に該捲回極板群の内周面側のセパレータを突き破って正、負極の短絡を生じ、電池寿命の短縮をもたらす恐れがある。また、その筒状センターピンの切り欠き端は、1条のスリットを挟んだ円周上の1個所に限られるので、電池が押し潰されたとき、筒状センターピンが捲回極板群の内周側面に突き刺されることにより生ぜしめる電池短絡個所は1個所に限られるため、電池が押し潰された際の電池短絡の防止

40 が充分でない。従って、筒状センターピンによる捲回極板群の膨脹時における不用意な早期の短絡を防止し得られ、また、電池が押し潰されたときに、該筒状センターピンにより、捲回極板群の内周側面の複数個所で多角的に広範囲な部分で突き破られて電池短絡を生ぜしめ、電池の破壊を一層容易且つ確実に防止し得るようにするこ

とが望ましい。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記従来の課題を解決し、上記の要望を満足する円筒形2次電池を提供するもので、有底円筒状の電池缶と該電池缶内に収納

40

50

された正極板と負極板とをセパレータを介して積層し渦巻き状に捲回されて成る捲回極板群と、電解液と該捲回極板群の中心の中空孔内に配置された筒状センターピンと、該筒状センターピンの上方に配置された安全弁機構と、該電池缶に気密に施された電池蓋とから成る円筒形2次電池において、該筒状センターピンを円筒状周壁と該円筒状周壁の内部の筒状空間を少なくとも2つの筒状空間に区割形成する隔壁とから成るものに構成したことと特徴とする。更に本発明は、該筒状センターピンにより、捲回極板群の膨脹を吸収し、電池が押し潰されたときは、捲回極板群の内周側面を複数個所でその円筒状周側壁により突き破り広範囲な短絡をもたらし、電池の破裂を一層確実にもたらし得る円筒形2次電池を提供するもので、該筒状センターピンは導電性材料から成り、且つ端面S字状又はまんじ状であることを特徴とする。更に本発明は、電池が押し潰されたとき、筒状センターピンによる捲回極板群の内周側面を更に多角的に、即ち、広範囲で突き破り、一層電池の破裂を防止する円筒形2次電池を提供するもので、該筒状センターピンは、導電性材料から成り、且つ該円筒周壁内に多角形の筒状隔壁を設けて成ることを特徴とする。

【0005】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態を添付図面につき説明する。図1は、本発明の実施の1例の円筒形2次電池を示す。該電池は、有底円筒状の電池缶1とその電池缶1内に収納された捲回極板群2と、該捲回極板群2の中心の中空孔3内に配置された筒状センターピン4と、該電池缶1の上端開口部に気密に施された電池蓋5と、該筒状センターピン4の上方の該電池蓋5に設けた排気用の貫通孔6の上方に配置された弾性体から成る安全弁機構7とから成る。更に詳細には、該電池蓋5は中央に該通気孔6を穿設した円形の金属製蓋基板5aとその上面に溶接された帽状キャップ5bから成る。該電池蓋5は、該金属製蓋基板5aの上面に該帽状キャップ5bとの間に挟持されたアルミ箔などの刺通開裂用の肉薄の金属シート7aと該帽状キャップ5bの頂壁から下向きに突設した刺通用針7bとから成る安全弁機構7を具備する。かくして、該金属製蓋基板5aの周縁を該帽状キャップ5bの鋸の上面にかしめて該金属シート7aを両板5a, 5b間に挟持せしめた電池蓋5が構成される。このように構成した該電池蓋5は、該電池缶1の上端開口部の内周面に形成した環状の段1a上にその外周縁を環状パッキング8を介して施すと共に、その外周縁に該電池缶1の上端周縁1bをかしめ結着して該安全弁機構7を具備した密閉電池に構成されている。該捲回極板群2は、活物質として充電でリチウムイオンを吸収し、放電でリチウムイオンを放出するLiMn₂O₄、LiNiO₂などのリチウム複合酸化物の少なくとも1種を用いて製造したシート状正極板2aと、活物質として炭素材料を用いて製造したシート状負極板2

bと、これら正極板2aと、負極板2bとの間に介在させた長尺の微多孔性のポリエチレンなどのセパレータ2cとを積層し、捲回装置により渦巻き状に捲回して成るものである。電池缶1内には、有機溶媒にリチウム塩を溶解して成る公知の任意の非水電解液が該捲回極板群に注入含浸せしめられている。該捲回極板群2の最外周の負極板2bは、該電池缶1の内周面に圧接し、該電池缶1を負極端子に形成する一方、その正極板2aは、これから導出したリード線9を、その捲回極板群2の上面に施された絶縁板10に穿設した孔11を貫通して上方に導出し、その上端を前記の電池蓋5の該金属製蓋基板5aの裏面に接続し、該電池蓋5の該帽状キャップ5bを正極端子に形成した。かくして、上記の該安全弁機構7を具備したリチウム電池は、その電池缶1内に過剰のガス圧を生じたときは該金属シート7aが上向きに膨れて、その上方に存する刺通用針7bにより刺通開裂せしめられるので、該過剰ガスはその頂壁に開口した排気孔12より外部に排出せしめられるように構成されている。該安全弁機構7は、上記の形成に限定されことなく、これに代え、ディスク反転+スイッチ方式、金属剥離方式などを採用しても良い。

【0006】上記のように構成された円筒形リチウム2次電池は、従来のものと変わりない。本発明によれば、該捲回用極板群2の中心の中空孔3内に配置した筒状センターピン4を、円筒状周壁4aと該円筒状周壁4aの内部の筒状空間13を少なくとも2つの筒状空間13a, 13bに区割形成する隔壁14とから成るもので構成したことを特徴とする。

【0007】該筒状センターピン4は、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化性ポリエステルなどの熱硬化性樹脂材、或いはポリ塩化ビニル樹脂、ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂材、ステンレス、鉄、ニッケルなどの金属或いは炭素材、或いは合成樹脂材に金属粉、炭素粉などを混在せしめて成る導電性材料などで成形し作製する。図1に示す筒状センターピン4の構成は、図2(a)及び図2(b)に明示した。該筒状センターピン4の円筒状周壁4aの外径は、捲回極板群2の中心の円形の中空孔3の径より僅かに小さい寸法に形成し、該捲回極板群2の中心の円形の中空孔3内に挿入し、その該捲回極板群の内周側面に密着するようにした。尚、該筒状センターピン4は、通常、捲回装置に付属している捲回用ピンを用いて捲回極板群2を形成後、該捲回用ピンを抜き取り、その抜き取った跡に形成されるその中心の中空孔3内に該センターピン4を挿入するように使用してもよいが、捲回装置の捲回用ピンを兼用するようにしてもよい。而して、図2の筒状センターピン4は、一体成形により、該円筒状周壁4aの上下端に開口する円筒状空間13内を通る一枚の隔壁14を設けて、これにより、2つの半円形の筒状空間13a, 13bに区割形成して成るものである。

【0008】かくして、上記のセンターピン4を具備した図1示の2次電池は、該筒状センターピン4により捲回極板群2の中心の該中空部3の変形を防止することは勿論のこと、当該電池が外圧によりその電池缶1内の捲回極板群の積層方向（中心軸に交叉する径方向）に押し潰され、該捲回極板群のセパレータが破れ、その破れた個所で正極板と負極板との短絡を生じ、発熱し、有機溶媒の分解によりガスが発生しても、該筒状センターピンの円筒状周壁4aの内部の筒状空間13内には、隔壁14を有すると共に、該隔壁14により、予め2つの筒状空間13a、13aが形成されているので、上記従来の筒状センターピンに比し押し潰され難く、且つ2つの筒状空間13aの両方が押し潰されてガスの通気性を失われる危険が減少し、電池内部に発生したガスをこの筒状センターピンを通じて、安全弁機構7側へ導くことが確保され、電池破裂に対する安全性が高まる。尚、該本発明の筒状センターピン4の肉厚は、その円筒状周壁4a及び隔壁14とも0.1mm～1mm程度とすることが一般である。また、その筒状センターピンの長さは、図1示のように、電池缶1に収納されたとき、該捲回極板群2の高さと等しいか、それより僅かに高くなる高さとなるものが好ましい。

【0009】尚、該隔壁14は、円筒状周壁4aの中心軸を通る必要はなく、図示しないが、中心軸を僅かに外れた位置に設けて、その両側に大きさの異なる2つの半円形の筒状空間13a、13aに形成しても良い。また、該隔壁14は、その中心軸から放射状に該円筒状周壁4aの内周面まで延びる3枚又は4枚の端面から見たときY字状又は十字状に見える一体成形のものに構成してもよい。

【0010】図3(a)及び図3(b)は、本発明の筒状センターピン4の変形例を示し、その円筒状周壁4aの1側にその上端から下端まで開口し、中心軸に平行な垂直スリット4bを形成したもので、電池缶内に発生したガスを該スリット4bを介して該円筒状周壁の側面から筒状空間13aに直接流入し排気せしめることを容易にした。

【0012】図4は、該筒状センターピン4の更に他の実施例を示し、該スリット4bを垂直方向に対し斜めに傾斜した傾斜スリット4bに形成したものである。これにより、比較的細幅のスリットでも、その外周の捲回極板群の内周側面から発生するガスの円周方向における導入幅を拡大することができるようとした。尚、スリット4bは直線状とする他、即ち、スリット4bの対向する切り欠き端縁4c、4cを直線とする他、図示しないが、その切り欠き端縁4c、4cは、例えば、三角状の凹凸部の連続から成る鋸歯状としてもよい。また、図3及び図4では、1条のスリット4bを2つに区割された筒状空間13a、13aの一方のみに形成せしめたものであるが、その他方の筒状空間13aにまで連通するよ

うにスリットを形成してもよいことは言うまでもない。また、該スリット4bの幅は、0.5～2mmの範囲をとることが一般である。

【0012】次に、更に詳細な実施例を従来例と併せて説明する。

実施例1

正極活物質としてLiCoO₂を集電体であるアルミ箔に塗工し、乾燥後プレスして成る捲回用正極板と、負極活物質としてカーボン材料を集電体である銅箔に塗工

10 し、乾燥後プレス加工した捲回用負極板とを、3次元空孔構造を有するポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルムとを貼り合わせて成るセパレータを介して渦巻状に捲回し、捲回極板群を作製した。この捲回極板群の中心の中空孔内に、外径4mm、内径3mm、高さ5

4.5mmの円筒状周壁の内部に厚さ1mmの隔壁を設けて成る一体成形により作製した図2に示す形式のステンレス製筒状センターピンを密嵌挿入した。次に、この極板群を負極端子を兼ねる有底円筒状のステンレス製電池缶内に挿入し、EC(エチレンカーボネート)：PC

20 (プロピレンカーボネート)：DMC(ジメチルカーボネート)を体積比1:1:2で全量1リットルになるよう調製した混合溶媒に、溶質として1モルのLiPF₆を溶解して成る非水電解液を注液し、安全弁機構を備えた電池蓋を該電池缶に施し、気密にかしめ結着し、図1示の18650サイズ(直径18mm、高さ65mm)で、5時間率定格容量1300mAhの円筒形リチウム2次電池を作製した。この電池を200個作製し、そのうちの100個につき、丸棒を用いた押し潰しによる圧潰試験を実施したが、激しいガス噴射を伴う破裂を生じた電池は、全くなかった。

実施例2

実施例1のステンレス製の筒状センターピンに代えて、これと同じ寸法の、しかし幅1mmを有する垂直スリットを形成した図3示のステンレス製の円筒状センターピンを用いた以外は、実施例1と同様にして同じ5時間率定格容量の円筒形リチウム2次電池を作製した。この電池を200個作製した。そのうちの100個につき、丸棒で押し潰しによる圧潰試験を実施したが、激しいガス噴射を伴う破裂を生じた電池は、全くなかった。

40 実施例3

実施例1のステンレス製の筒状センターピンに代えて、これと同じ寸法の、しかし幅1mmを有する傾斜スリットを形成した図3示のステンレス製の円筒状センターピンを用いた以外は、実施例1と同様にして同じ5時間率定格容量の円筒形リチウム2次電池を作製した。この電池を200個作製した。そのうちの100個につき、丸棒で押し潰しによる圧潰試験を実施したが、激しいガス噴射を伴う破裂を生じた電池は、全くなかった。

従来例1

50 外径4mm、内径3mm、高さ54.5mmの実施例1

同じ寸法を有するが、隔壁を欠いた従来のステンレス製の筒状センターピンを、実施例1の筒状センターピンに代えて用いた以外は、図1示と同じ構成から成り、実施例1と同様にして5時間率定格容量の円筒形リチウム2次電池を作製した。この電池を200個作製し、そのうちの100個につき、丸棒で押し潰しによる圧潰試験を実施したが、激しいガス噴射を伴い破裂を生じた電池が、3個あった。即ち、破裂電池の発生率は3%であった。

従来例2

従来例1に使用したと同じ寸法の筒状センターピンの円周壁に幅1mmの垂直スリットを形成して成る、しかし、隔壁を欠いた従来のステンレス製筒状センターピンを、実施例2の筒状センターピンに代えて用いた以外は、図1示と同じ構成から成り、実施例と同様にして5時間率定格容量の円筒形リチウム2次電池を作製した。この電池を200個作製し、そのうちの100個につき、丸棒で押し潰しによる圧潰試験を実施したが、激しいガス噴射を伴い破裂を生じた電池が、8個あった。即ち、破裂電池の発生率は8%であった。

【0013】又、一方、上記の実施例1、2、3及び従来例1、2により夫々作製した残りの100個づつの電池につき、下記詳述するように、充放電サイクル試験を行い、3サイクル目の容量と500サイクル目の容量を測定した。各100個の電池につき、その3サイクル目の平均の容量を100としたときの500サイクル目の平均の容量維持率を求めた所、実施例1、2及び3の各100個の電池の平均の容量維持率は、夫々8.2%、8.5%及び8.8%であった。これに対し、従来例1及び2の各100個の電池の平均の容量維持率は、夫々8.1%、8.6%であった。各電池につき、25℃の温度で充放電装置により次のように充放電サイクル試験を行った。即ち、最大充電電流1CmAの電流値で電池電圧が4.1Vになるまで充電し、10分間の休止の後、同一電流で2.75Vになるまで放電し、10分間の休止の後、再び上記の充電を行う充放電サイクルを500サイクル繰り返した。

【0014】筒状センターピンとしては、電池の充放電の繰り返しに伴い極板の体積が増大し、捲回極板群が積層方向に膨脹するとき、その膨脹に順応して径の収縮を生じ、その膨脹力を吸収することが好ましい。また、電池が外圧で変形したり、押し潰された場合に、電池内で正極板と負極板が破れたセパレータを介して短絡した際、リチウム複合酸化物から成る正極活物質の抵抗値が比較的高いので、短絡電流の通過によってリチウム複合酸化物の温度は上昇し易くなり、この昇温によって生じた熱で非水電解液の有機溶媒が分解反応を起こし発生したガスや、或いはまた、このような短絡が充電状態の電池で生じた場合は、充電状態における複合酸化物は、リチウムがイオンとして抜け不安定な状態にあるので、温

度上昇によって分解されて発生した活性な酸素ガスで電池が破裂するという危険を防止するため、電池が変形し、或いは押し潰されて捲回極板群の正極板と負極板が短絡した場合に、筒状センターピンとしては、同時に、筒状センターピンが捲回極板群の内周側面に、その円周上の複数個所で喰い込み、正極板に流れる短絡電流を該筒状センターピンに導出して、短絡電流によるリチウム複合酸化物の発熱による温度上昇を抑止し、昇温による有機溶媒の分解反応によるガスの発生を防止することにより、電池の破裂を積極的に防止し得るようにすることが好ましい。

【0015】図5(a)及び図5(b)は、上記の要望を満足する本発明の筒状センターピンの1例を示す。更に詳細には、該筒状センターピン4は、ステンレス製などの金属であり、円筒状周壁4aにその円周上の2個所に隔壁14との間に所望幅を有する垂直スリット4b、4bを形成したもので、端面から観察するとS字状に見える端面S字状の筒状センターピン4に形成したものである。而して、該円筒状周壁4aの内部の筒状空間13は、その隔壁14の両側に略半円の円弧状周壁4a1、4a1により囲繞され且つ該スリット4b、4bを介して2つの筒状空間13a、13aに区割形成され、その夫々の円弧状周壁4a1、4a1の遊離端縁4c、4cは、該隔壁14の側面に対向するように形成されている。かくして、その使用状態において、過充電や電池が押し潰されたとき、電池内に発生したガスは、その筒状センターピン4の下端から2本の筒状空間13a、13aに流入することに加え、その周側面に形成された2条の垂直スリット4b、4bを介し直ちに夫々の筒状空間13a、13aに流入することができ、安全弁機構7に導くことができる。尚、該円弧状周壁4aを肉薄の可撓性壁に形成することが好ましく、これによれば、その外周面の捲回用極板群2が、充放電の繰り返しの使用でその積層方向に膨脹したとき、その膨脹力に順応して図5(c)に示すように、夫々の該円弧状周壁4a1、4a1は、その遊離端4c側が内方へ継み、径を収縮し、その膨脹力を吸収するので、捲回極板群2を良好な状態に維持し、電池のサイクル寿命を延長することができる。また、電池が押し潰された場合には、図5(d)に示すように、その円弧状周壁4a、4a1の遊離端縁4c、4cは、隔壁14より外方へ突出し、その外周の捲回極板群2の内周側面に、その円周面上で2個所で突き刺さり、セパレータを貫通し、正極板に突き刺さり短絡電流を該正極板から該筒状センターピン4に導出し、正極板の発熱昇温を抑止し、有機溶媒の熱分解によるガス発生を防止することができる。また、一方、図5(c)、(d)の状態においても、図示のように、2つの筒状空間13a、13aの両者が閉塞されることなく、排気通路を維持する。このようにして電池の破裂は確実に防止できる。

【0016】尚、筒状センターピン4は、図5に示すように、円弧状周壁4a1, 4a1の厚さは外圧により内方へ繞み易いように肉薄に形成する場合は、0.1mm～0.5mmとすることが好ましい。隔壁14の厚さは、耐圧性を維持するため、1mm～1.2mmが好ましい。

【0017】図6(a)及び図6(b)は、本発明の筒状センターピンの更なる変形例を示し、端面がS字状である点は図5(a)(b)の筒状センターピン4と変わりないが、特に、隔壁14の左右の円弧状周壁4a1, 4a1は、その遊離端縁4c, 4cに至るに従い細幅となるテーパー状としたもので、これにより、電池が押し潰された場合に図6(d)に示すようにその尖った遊離端縁4c, 4cが捲回極板群2の内周面に容易に突き刺さるようにしたものである。

【0018】図7(a)及び図7(b)は、本発明の筒状センターピン4の更に他の変形例を示し、端面から見たときまんじ状に見える端面まんじ状の筒状センターピン4に形成した。即ち、該筒状センターピン4は、円筒状周壁4aを円周上で4個所のスリット4b, 4b, 4b, 4bを形成すると共に、これを介して4枚の円弧状周壁4a1, 4a1, 4a1, 4a1に形成する一方、十字状に交叉する4枚の隔壁14により円筒状周壁の内部の筒状空間13を分割して4つの筒状空間13a, 13a, 13a, 13aに区割形成したものである。かくして、筒状空間13aの数を増大することにより、その全てが塞がれる危険性は更になくなり、安全性が確保され、また同時に4個所の遊離端縁4c, 4c, 4c, 4cを有するので、極板群の内周側面に対し4個所で突き破ることができるので、電池破裂防止が一層確保される。尚、図示のように、夫々の円弧状周壁4a1, 4a1, 4a1, 4a1をテーパー状とすることが好ましい。

【0019】次に、更に具体的な実施例を示す。

実施例4

実施例1のステンレス製の筒状センターピンに代えて、図5示の端面S字状のステンレス製の円筒状センターピン(外径4mm、内径4.5mm、即ち、円弧状周壁の厚さ0.5mm、高さ5.4.5mm、隔壁の厚さ1mm)を用いた以外は、実施例1と同様にして同じ5時間率定格容量の図1示の同じ構成の円筒形リチウム2次電池を作製した。この電池を200個作製した。そのうちの100個につき、丸棒で押し潰しによる圧潰試験を実施したが、激しいガス噴射を伴う破裂を生じた電池は、全くなかった。一方、残りの100個の電池について、上記と同じ充放電サイクル試験を実施し、上記と同様に3サイクル目と500サイクル目の容量を測定し、その100個の電池について、その3サイクル目の平均容量を100としたときの500サイクル目の平均の容量維持率を求めた。その結果、容量維持率は90%であった。

実施例5

実施例1のステンレス製の筒状センターピンに代えて、図6示の端面S字状のステンレス製の円筒状センターピン(外径4mm、高さ5.4.5mm、円弧状周壁の厚さ：基部0.4mm、先端部0.2mm、隔壁の厚さ1mm)を用いた以外は、実施例1と同様にして同じ5時間率定格容量の図1示の同じ構成の円筒形リチウム2次電池を作製した。この電池を200個作製した。そのうちの100個につき、丸棒で押し潰しによる圧潰試験を実施したが、激しいガス噴射を伴う破裂を生じた電池は、全くなかった。一方、残りの100個の電池について、上記と同じ充放電サイクル試験を実施し、上記と同様に3サイクル目と500サイクル目の容量を測定し、その100個の電池について、その3サイクル目の平均容量を100としたときの500サイクル目の平均の容量維持率を求めた。その結果、容量維持率は、86%であった。

【0020】尚、図5及び図6示の各筒状センターピン4の各円弧状周壁4a1の先端縁4cは、図5及び図6のように直線状のものを示したが、三角山形の凹部と凸部が交互に配列された鋸歯状に形成してもよい。

【0021】図8～図12は、本発明の筒状センターピン4の更に他の変形例を示す。これらの5つの変形例の共通する点は、スリットを有し又は有しない円筒状周壁4aの内部に別個に成形した多角形の筒状隔壁14を収容し、これにより該円筒状周壁4aの内部の筒状空間13を4つ以上の筒状空間13a, 13a, …に区割形成して成る筒状センターピン4であることであり、これにより外力による電池の変形や押し潰しを生じても、該筒状センターピン4内に多角形の筒状隔壁14自体の内部に形成された筒状空間13a及びその多角形の各辺壁14a, 14a, …と該円筒状周壁4aとの間に形成された4つ以上の筒状空間13a, 13a, 13aの全てが閉塞することなく、排気を更に確保するようにしたもので、更に電池の押し潰しの際、その多角形の筒状隔壁14の稜角14bが捲回極板群の内周側面を多角的に突き破ることに利用し得るようにし、電池内のガス発生の抑制、電池破裂の防止を更に確実にし、安全性を更に向上せしめるようにしたものである。

【0022】更に詳述するに、図8(a)及び図8(b)に示す本発明の筒状センターピン4は、肉薄の円筒状壁4a内に、その内周面に接触して肉厚の正三角形の筒状隔壁14を収納し、該三角形の筒状隔壁14により、該円筒状周壁4a内の筒状空間13を4つの筒状空間13a, 13a, 13a, 13aに区割形成したものである。図9(a)及び図9(b)に示す本発明の筒状センターピン4は、該肉薄の円筒状周壁4aに垂直スリット4bを形成し、該筒状周壁4a内に、その内周面との間に僅かな間隔15を存して緩く正三角形の筒状隔壁14を挿入したものである。この場合、その垂直スリッ

11

ト4 bに正三角形の筒状隔壁14の稜角14 bを向けて収容することが好ましい。図10 (a) 及び図10 (b) は、垂直スリット4 bを形成された肉薄の円筒状周壁4 a内に肉厚の正四角形の筒状隔壁14を収容し、これにより、該円筒状周壁4 a内に5つの筒状空間13 a, 13 a, …を区割形成して成るものである。図11 (a) 及び図11 (b) は、円筒状周壁4 a内に、正五角形の筒状隔壁14を収容し、該円筒状壁4 a内に6つの筒状空間13 a, 13 a, …を区割形成したものである。尚、その垂直スリット4 bを形成された円筒状周壁4 aに形成した垂直スリット4 bを形成する対向遊離端縁4 c, 4 cは、例えば、三角形の鋸歯状に形成したものである。図12 (a) 及び図12 (b) は、六角形の筒状隔壁14を、垂直スリット4 bを円筒状壁4 a内に収容し、該円筒状壁4 aの内部に7本のガス通路空間を区割形成したものである。尚、上記の全ての実施例における肉薄の円筒状周壁4 aの肉厚は、例えば0.2mmとし、多角形の筒状隔壁8の肉厚は、例えば1mmとする。尚、図10乃至図12に示す本発明の筒状センターピン4についても同様にその垂直スリット4 bに正多角形の筒状隔壁14の稜角14 bを向けて収容することが好ましい。

【0023】かくして、このように構成した本発明の筒状センターピン4の作動について詳述する。図8 (a) 及び図8 (b) に示す筒状センターピン4は、図2示の筒状センターピン4と同様に、図1示の電池缶1内に収容された捲回極板群2の中心の中空孔3内に配置されて使用される。電池が変形や押し潰されたとき、図8

(c) に示すように、その円筒状周壁4 aは変形し、肉厚の三角形の筒状隔壁14の三角形の筒状空間13 aとその三辺壁14 a, 14 a, 14 aと該円筒状周壁4 aとの間に3つの筒状空間13 a, 13 a, 13 aが確保される一方、変形した該円筒状周壁4 aは、その三角形の筒状隔壁14の稜角8 aの両側の2辺壁14 b, 14 bに沿い折れ曲がり、該三角形の筒状隔壁14により内側から支持された三角形の角部4 a 2を生じ、これが該捲回極板群に突き刺さり、セパレータを破り、正極板に突入し、短絡電流を該筒状センターピンに導入し、これにより、正極板の活物質の発熱昇温を抑止し、有機溶媒の熱分解によるガス発生を防ぎ、電池破裂を防止することができる。図9 (a) 及び図(9 b) に示す筒状センターピン4は、次のように作動する。即ち、捲回極板群が膨脹したとき、該円筒状周壁4 aはその膨脹力に押されて図9 (c) 示のように径が縮小し、その膨脹力を吸収する。また、その収縮の過程で、その垂直スリット4 bが閉じられても、その円筒状周壁4 aの内部には、三角形の筒状隔壁14の内部と三辺壁14 aとの間に4つの筒状空間13 a, 13 a, …が確保される。電池に大きな外力が加わり、押し潰されるときは、例えば、図9 (d) に示すように、円筒状周壁4 aの垂直スリット4

12

bを介してその内部の三角形の筒状隔壁14の稜角14 bが外方へ突出して、その外周の捲回極板群の内周側面に突き刺さり、短絡電流を該正極板から外部へ導出せしめてガス発生を抑止し、電池破裂を未然に防止することができる。また、筒状センターピン4が、図9 (e) に示すように変形した場合は、垂直スリット4 bを有する円筒状周壁4 aは、そのスリット4 bの両側の遊離端縁部4 cが外方へ突出し、これに加え、その変形した円筒状周壁4 aの一部がその内側の三角形の筒状隔壁14の稜角8 aに沿ってV字状に折り曲げられて内側から該三角形の隔壁14に支持された角部4 a 2を形成し、遊離端縁4 c及び角部4 a 2の2個所で捲回極板群の内周側面を刺通してガスの噴出、電池破裂を防止することができる。また、筒状センターピン4が図 (f) 示のように変形する。この場合は、捲回極板群2の内周側面の円周状の3個所で捲回極板群が突き破られる。即ち、変形した該円筒状周壁4 aの遊離端縁部4 cは外方へ突出し、三角形の筒状隔壁14の3つの稜角14 b, 14 b, 14 bのうち、その1つの稜角14 bは、該円筒状周壁4 aの破れた個所から外方に露出し、刺通し、その他の1つの稜角14 bの外面において円筒状周壁4 aの一部がV字状に折り曲げられて角部4 a 2が形成されるので、これら該遊離端縁部4 c、稜角14 b及び角部4 a 2の3個所により、捲回極板群への突き刺しが行われて、ガス発生の抑制、電池の破裂が更に確実に得られ、安全性が更に確保される。また、本発明の筒状センターピン4は、上記図9 (d) (e) (f) など、どのような変形状態でも、区割形成された全ての筒状空間13 a, 13 a, …が閉塞されることなく、排気用通路空間が確保され、安全である。図10 (a) 及び図10 (b) に示す本発明の筒状センターピン4は、正四角形の筒状隔壁14を垂直スリット4 bを有する円筒状周壁4 a内にその間に4つの稜角14 bとの間に僅かな間隙15を存して挿入収容したものである。図11 (a) 及び図11 (b) に示す本発明の筒状センターピン4は、正五角形の筒状隔壁14を垂直スリット4 bを有する円筒状周壁4 aに同様に挿入収容したものであり、また、その垂直スリット4 bの両側の対向する遊離端縁4 c, 4 cはギザ状に形成したものである。図12 (a) 及び図12 (b) に示す本発明の筒状センターピン4は、正六角形の筒状隔壁14を同様に挿入収容したものである。これら筒状センターピン4の作用は、上記の図9に詳述した作用と略同様である。

【0024】図面に示さないが、筒状隔壁14として、端面から見たとき、V字状、U字状又はW字状に見える長尺の成形体に成形したものを使用しても良い。

【0025】
【発明の効果】このように電池缶内に収納された捲回極板群の中心の中空孔内に配置される筒状センターピンを、円筒状周壁と、その内部の中空孔内に隔壁を、これ

により該中空孔を複数条のガス通路空間に区割したものに構成したので、電池が変形し、或いは潰れた場合でも、筒状センターピンに区割形成した複数状の筒状空間の全てが閉塞状態とならず排気通路が確保し得られ、従来の単にパイプから成る筒状センターピンを用いた場合に見られる排気通路が完全に閉塞される結果、電池破壊ももたらすと言う不都合を解消できる。この場合、端面S字状又はまんじ状などの該円筒状周壁を円弧状とした筒状センターピンを用いるときは、上記と同様に複数個の筒状空間が形成されるので、電池が潰れたときでも排気通路が確保される上に、捲回極板群の膨張に伴う径の収縮を可能とし、捲回極板群の膨張を吸収することによるサイクル寿命の増大をもたらし、また、これを導電性材で形成するときは、電池が潰れたとき円弧状筒状周壁の複数個の遊離端縁で、捲回極板群の内周側面を刺通し、正極板との電気的接続が得られ、短絡電流の導出による正極板の短絡電流による発熱を防止し、従って、発熱による有機電解液のガス発生、これにより電池破裂が防止される。また、隔壁を多角形の隔壁に形成し、これをスリットを有し又は有しない円筒状周壁に収納するときは、区割形成される筒状空間の数を増大し、排気ガス通路を更に安全に確保することができ、また、該多角形の隔壁と円筒状周壁を導電性材で形成し、且つ円筒状周壁を加圧により変形し易い肉厚に形成するときは、電池が潰れた場合に変形した円筒状周壁の遊離端縁、該円筒状周壁の一部が変形した角部、多角形の隔壁の稜角などにより捲回極板群の内周側面をその円周状の複数個所で刺通し、短絡正極板への電気的接続による短絡電流の取り出しを複数個所で行うことができ、更に確実に正極板の発熱の防止、従って、有機溶媒の熱分解の防止ができ、電池短絡を一層確実に防止し得られ、安全性を増大する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の1例の円筒形リチウム2次電池の縦断面図。

【図2】 (a) 本発明に用いる筒状センターピンの1例の一部を裁除した斜視図。

【図2】 (b) 該筒状センターピンの端面図。

【図3】 (a) 本発明の筒状センターピンの変形例の一部を裁除した斜視図。

【図3】 (b) 該筒状センターピンの端面図。

【図4】 本発明の筒状センターピンの更に他の変形例の一部を裁除した斜視図。

【図5】 (a) 本発明の筒状センターピンの更に他の変形例の一部を裁除した斜視図。

【図5】 (b) 該筒状センターピンの端面図。

【図5】 (c) 該筒状センターピンが圧縮された状態

の端面図。

【図5】 (d) 該筒状センターピンが更に圧縮された状態の端面図。

【図6】 (a) 本発明の筒状センターピンの更に他の変形例の一部を裁除した斜視図。

【図6】 (b) 該筒状センターピンの端面図。

【図6】 (c) 該筒状センターピンが圧縮された状態の端面図。

【図6】 (d) 該筒状センターピンが更に圧縮された状態の端面図。

【図7】 (a) 本発明の筒状センターピンの更に他の変形例の一部を裁除した斜視図。

【図7】 (b) 該筒状センターピンの端面図。

【図8】 (a) 本発明の筒状センターピンの更に他の変形例の一部を裁除した斜視図。

【図8】 (b) 該筒状センターピンの端面図。

【図8】 (c) 該筒状センターピンが圧縮された状態の端面図。

【図9】 (a) 本発明の筒状センターピンの更に他の変形例の一部を裁除した斜視図。

【図9】 (b) 該筒状センターピンの端面図。

【図9】 (c) 該筒状センターピンが圧縮された状態の端面図。

【図9】 (d) ~ (f) 該筒状センターピンが更に圧縮された状態の端面図。

【図10】 (a) 本発明の筒状センターピンの更に他の変形例の一部を裁除した斜視図。

【図10】 (b) 該筒状センターピンの端面図。

【図11】 (a) 本発明の筒状センターピンの更に他の変形例の一部を裁除した斜視図。

【図11】 (b) 該筒状センターピンの端面図。

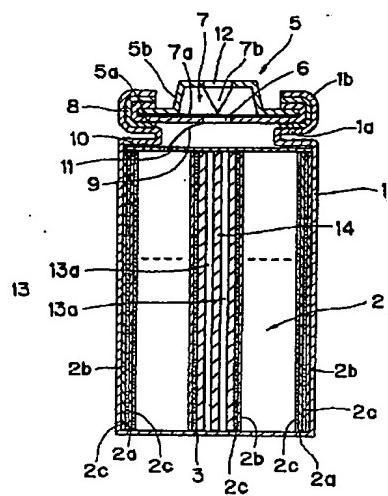
【図12】 (a) 本発明の筒状センターピンの更に他の変形例の一部を裁除した斜視図。

【図12】 (b) 該筒状センターピンの端面図。

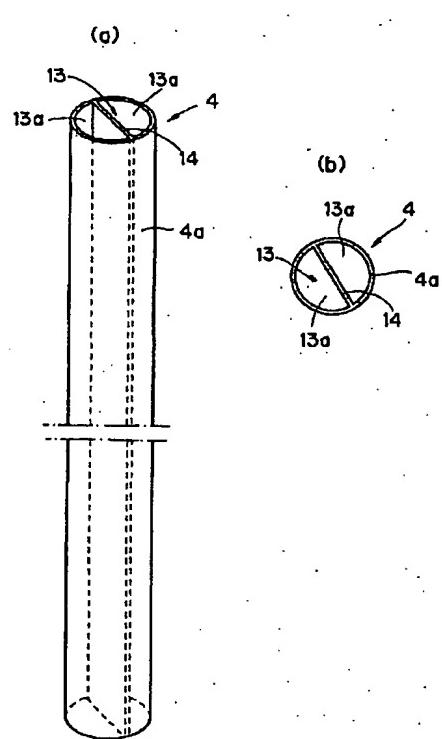
【符号の説明】

| | |
|-------------------|------------------|
| 1 電池缶 | 2 捲回極板群 |
| 3 捲回極板群の中空孔 | 4 筒状センターピン |
| 4 a 円筒状周壁 | 4 a 1 円弧状周壁 |
| 4 a 2 円弧状周壁の角部 | 4 b スリット |
| 4 c 遊離端縁 | 5 電池蓋 |
| 7 安全弁機構 | 1 3 円筒状周壁内部の筒状空間 |
| 1 3 a 区割形成された筒状空間 | 1 4 隔壁 |
| 1 4 a 辺壁 | 1 4 b 稜角 |

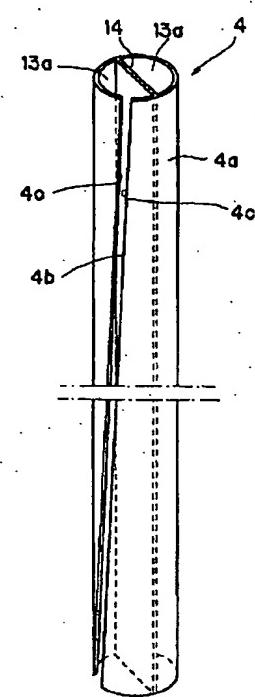
【図1】



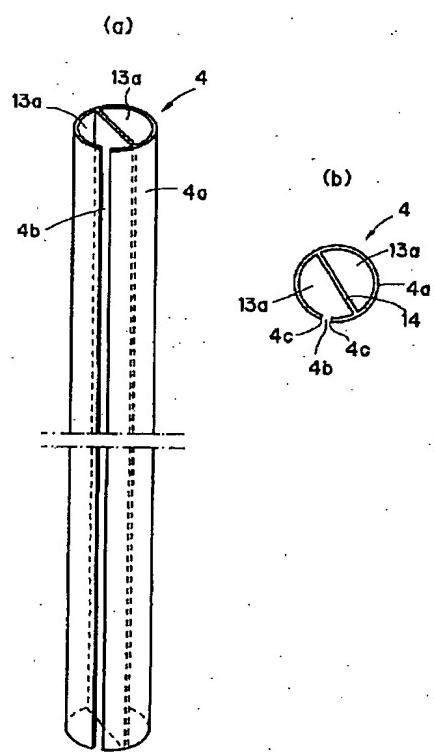
【図2】



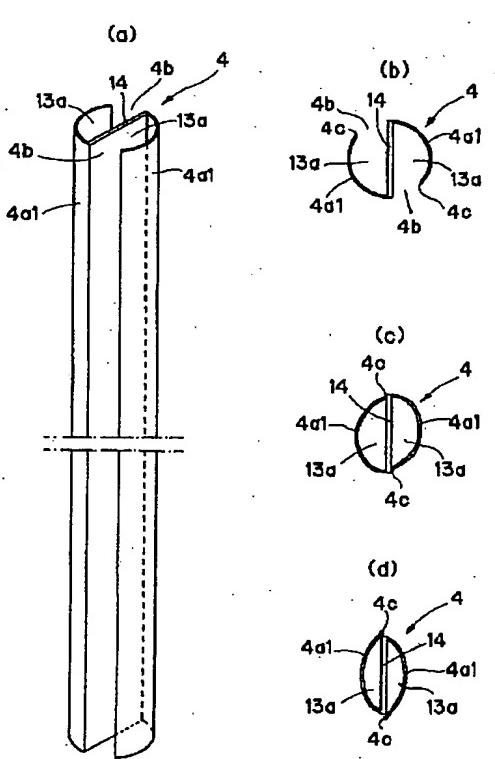
【図4】



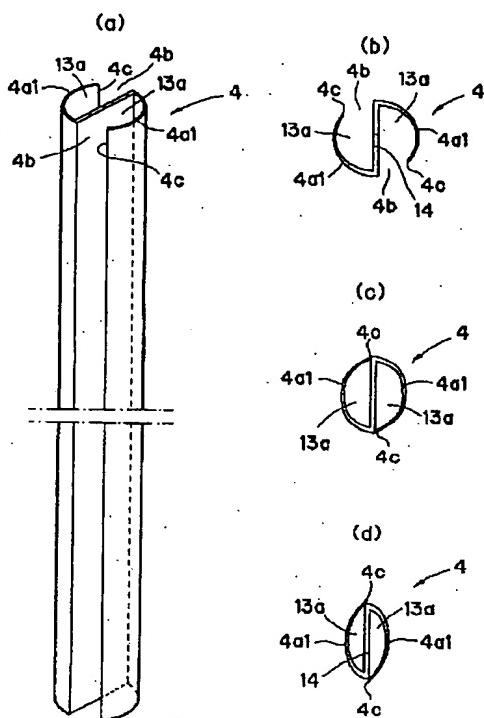
【図3】



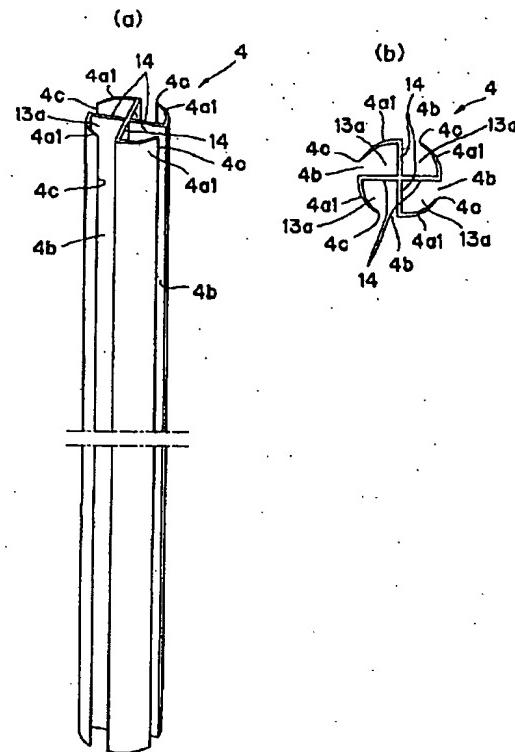
【図5】



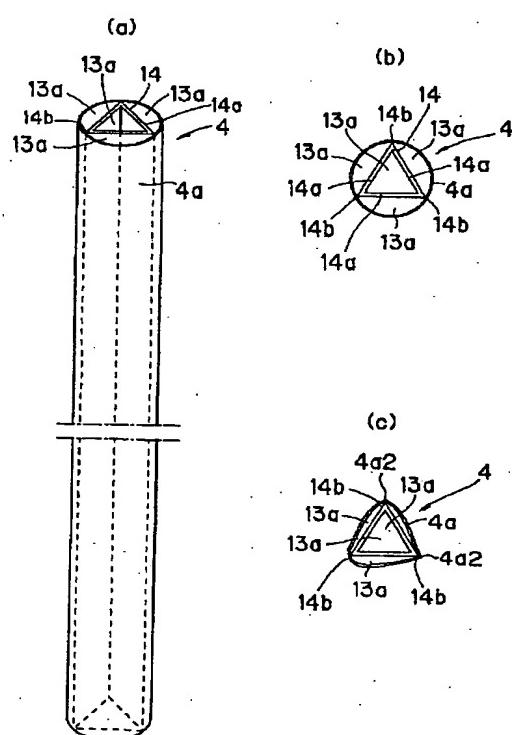
【図6】



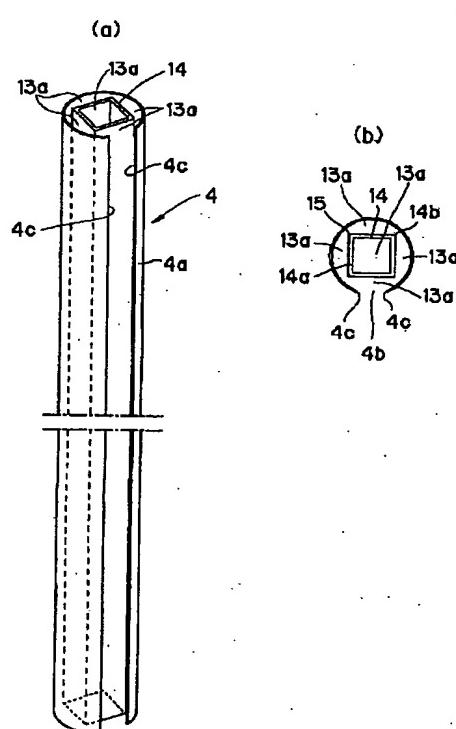
【図7】



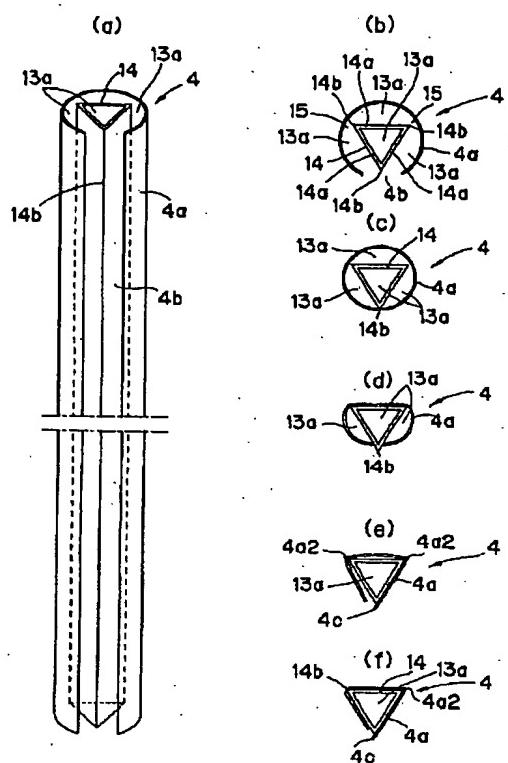
【図8】



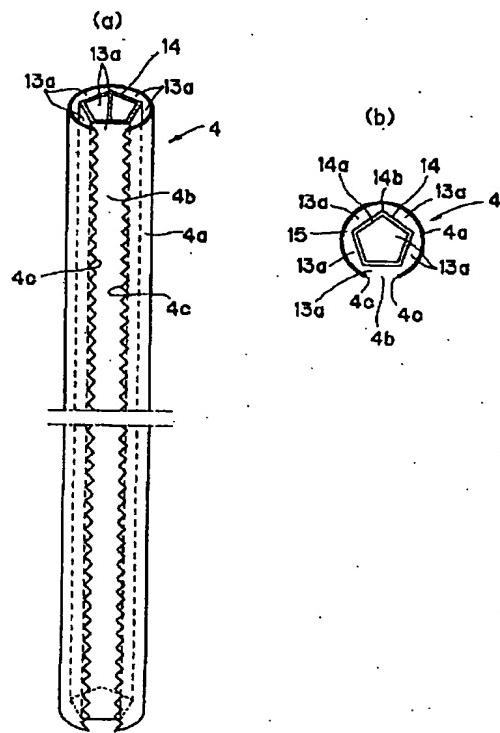
【図10】



【図9】



【図11】



【図12】

